FUNDAMENTOS DE LIGAÇÃO QUÍMICA E LIGAÇÃO IÔNICA

Marcelo Oliveira Rodrigues

METAS

Classificar os tipos de ligações químicas e
discutir os fundamentos da ligação iônica, avaliar os processos envolvidos na formação de sólidos iônicos e o comportamento dos íons em solução aquosa.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
definir Ligação química;
apresentar as estruturas cristalinas de sólidos;
correlacionar atração entre íons e energia de ligação para ligação iônica;
definir polarização e a sua influência nos compostos iônicos; e
descrever o ciclo de Born-Haber.

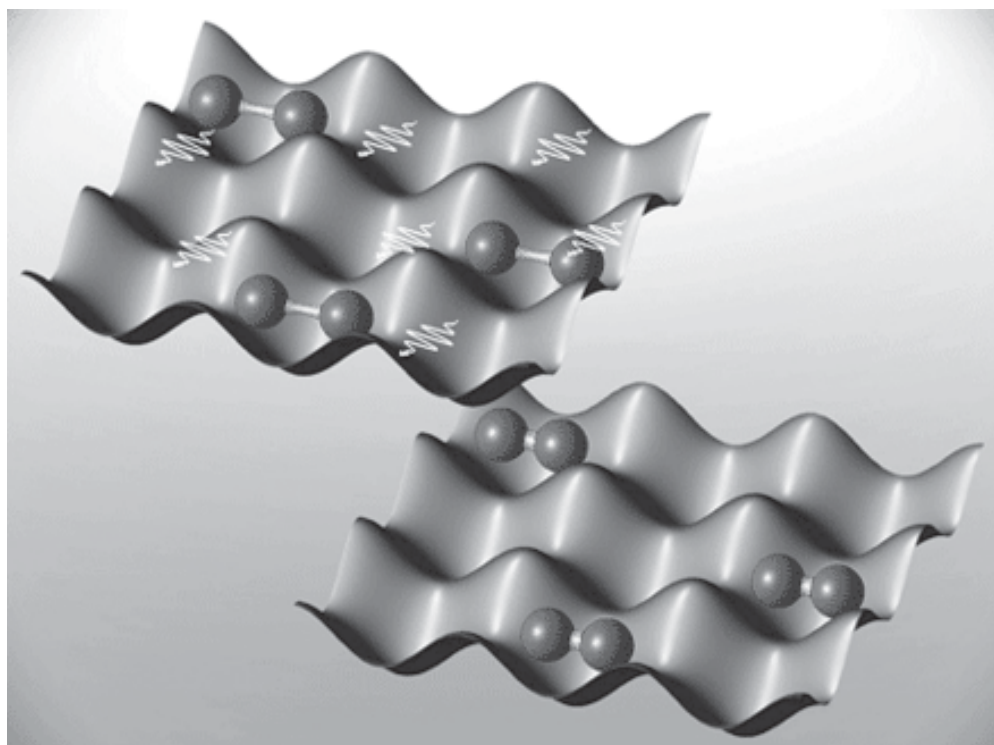
PRÉ-REQUISITOS

Propriedades dos elementos da tabela periódica.
Conceitos fundamentais de ligação química.
Teoria de Lewis.

Redoma de vidro (Fonte: http://upload.wikimedia.org).

INTRODUÇÃO

Nesta aula serão abordados os fundamentos da ligação iônica, sua origem e implicações nas propriedades dos sólidos. Um dos conceitos essenciais, aplicados moléculas em geral, é o da atração coulômbica entre os elétrons, carregados negativamente, e os núcleos atômicos positivos. No entanto, esta atração deve ser compensada pela repulsão coulômbica existente entre os núcleos e entre os próprios elétrons. Os núcleos de átomos ligados, devido à natureza de suas cargas se repelem, logo os elétrons desempenham papel de proteger estes núcleos, evitando assim a repulsão mútua e consequentemente contribuindo para que a força resultante seja a de atração nuclear.

Ligação iônica (Fonte: http://images.google.com.br).

CONCEITOS BÁSICOS DE LIGAÇÃO QUÍMICA

Vocês devem estar se perguntando, de que maneira os átomos se combinam para formar moléculas, e por que os átomos formam ligações? Uma molécula será formada somente se esta for *mais estável* e tiver *menor energia* do que os átomos individuais.

Não é tão simples como parece, para compreendermos o que está acontecendo em termos de estrutura atômica, consideremos inicialmente os elementos do grupo 18. Eles compreendem os gases nobres, conhecidos por sua inércia química. Os átomos dos gases nobres geralmente não reagem com nenhum outro átomo, e suas moléculas são monoatômicas, isto é, contém apenas um átomo. A baixa reatividade decorre do fato de suas energias já serem baixas, e não poderem ser diminuídas ainda mais através da formação de compostos. A baixa energia dos gases está associada ao fato deles terem o nível eletrônico externo completamente preenchido. Essa estrutura é frequentemente denominada estrutura de gás nobre, e se constitui num arranjo de elétrons particularmente estável.

A formação de ligações químicas envolve normalmente só os elétrons do nível mais externo do átomo (camada de valência) e, através da formação de ligações, cada átomo adquire uma configuração eletrônica estável. O arranjo eletrônico mais estável é a estrutura de um gás nobre, e muitas moléculas possuem essa estrutura. Contudo, arranjos menos estáveis que a de gás nobre ocorrem regularmente nos elementos de transição.

TIPOS DE LIGAÇÕES

Os átomos podem adquirir uma configuração eletrônica estável por três maneiras: perdendo, recebendo ou compartilhando elétrons. Como já estudado nas aulas anteriores, os elementos podem ser classificados em:
a. Elementos eletropositivos, cujos átomos perdem um ou mais elétrons com relativa facilidade.
b. Elementos eletronegativos, que tendem a receber elétrons.
c. Elementos com reduzida tendência de perder ou receber elétrons.
Dependendo do caráter eletropositivo ou eletronegativo dos átomos envolvidos, três tipos de ligações químicas podem ser formadas.
1. Ligação iônica: Elemento eletropositivo + Elemento eletronegativo.
2. Ligação covalente: Elemento eletronegativo + Elemento eletronegativo.
3. Ligação metálica: Elemento eletropositivo + Elemento eletropositivo.

Poucas ligações são totalmente iônicas, covalentes ou metálicas. A maioria das ligações são intermediárias entre esses três tipos de ligações e possuem características de duas delas, e às vezes das três.

LIGAÇÃO IÔNICA

Durante uma reação química entre dois átomos, seus respectivos elétrons de valência se reorganizam de modo que ao balanço coulômbico seja uma força atrativa entre os átomos, a ligação química. Na ligação iônica as forças eletrostáticas são responsáveis pela atração de íons de cargas opostas, logo a lei de Coulomb pode ser usada aplicada considerando somente as cargas totais sobre os íons para calcular as interações eletrostáticas entre os elétrons e núcleos. Numa molécula iônica os elétrons produzem o efeito de blindagem que por sua vez eliminam a repulsão internuclear, desta forma, as cargas opostas dos íons determinam a natureza atrativa da interação entre as espécies. Consequentemente, a energia potencial total dos dois íons será menor quando eles estiverem formando uma ligação química. Em termos práticos, iremos admitir a formação de uma ligação iônica entre dois átomos hipotéticos, M (metal) e X (não-metal), da seguinte forma: o metal M possui baixa energia de ionização, ou seja, é necessário pouca quantidade de energia para remover um elétron do átomo M dando origem ao cátion M^+, equação (1).

$$M_{(g)} \rightarrow M^+_{(g)} + e^- \qquad (1)$$

O não-metal X possui valor de afinidade eletrônica negativo, logo possui grande tendência em ganhar um elétron para formar o ânion X^-, como evidenciado na equação (2).

$$X_{(g)} + e^- \rightarrow X^-_{(g)} \qquad (2)$$

Caso esses dois eventos estejam conectados, ou seja, se o elétron perdido por M for recebido por X todo processo pode ser representado pela equação (3).

$$M_{(g)} + X_{(g)} \rightarrow M^+_{(g)} + X^-_{(g)} \qquad (3)$$

Como o cátion e o ânion possuem cargas opostos, a força eletrostática é a responsável pela formação do par iônico, equação (4).

$$M^+_{(g)} + X^-_{(g)} \rightarrow [M^+X^-]_{(g)} \qquad (4)$$

Diante do exposto, fica evidente que a ligação iônica é formada quando ocorre, a transferência de um ou mais elétrons de um átomo para outro dando origem a íons positivos e negativos, como mostrado na Figura 1.

Figura 1: Formação do composto iônico NaF. O elétron da camada de valência do sódio é transferido para o flúor gerando íons Na^+ e F^-.

Os compostos tradicionalmente classificados como sais (NaCl, LiBr e $MgCl_2$) contêm ligações iônicas. Os elevados pontos de fusão e ebulição de sais indicam a presença de uma força de interação atuando à longa distância, além disso, os dados estruturais são consistentes com arranjos regulares de um grande número de cátions e ânions interagindo entre si eletrostaticamente.

Por exemplo, o cloreto de sódio sólido consiste em um arranjo tridimensional, onde cada íon Na^+ está rodeado por seis íons Cl^-, da mesma forma que cada Cl^- possui seis Na^+ na sua vizinhança, Figura 2.

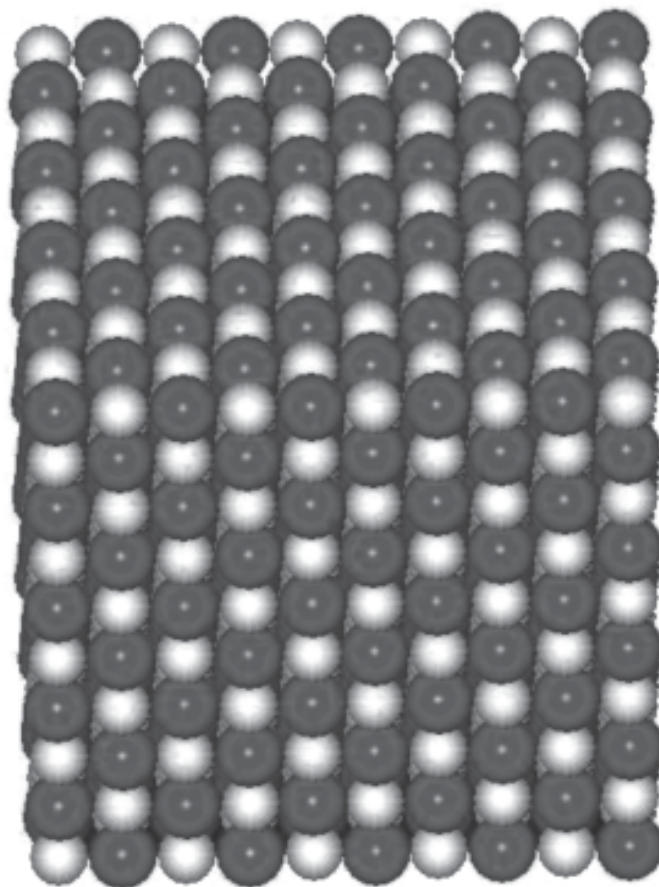



Figura 2: Estrutura cristalina do Cloreto de Sódio (NaCl). Sódio: Rosa; Cloro: Branco.

No caso do NaCl em solução a evidência do caráter iônico da ligação química está relaciona a condutividade elétrica apresentadas pela solução. Neste caso os íons positivos e negativos têm a função de carreadores de eletros através da solução. Por outro lado, o NaCl no estado gasoso apresenta considerável separação de cargas, devido ao elevado valor de momento dipolo apresentado ì=9,0 D. Em geral, moléculas consideradas iônicas possuem momento dipolo bastante superior que moléculas consideradas como covalentes, como demonstrado na Tabela 1.

Tabela 1: Momento dipolo para algumas moléculas em estado gasoso.

Molécula	Momento dipolo μ (D)	Tipo de Ligação
NaCl	9,0	Iônica
BO	8,0	Iônica
KCl	10,3	Iônica
Hr	0,8	Covalente
CO_2	0	Covalente
N_2	0	Covalente
H_2O	1,8	Covalente

Usando o lítio e o cloro como exemplo e aplicando a equação (3) temos o seguinte:

$$\mathbf{Li_{(g)} + Cl_{(g)} \rightarrow Li^{+}_{(g)} + Cl^{-}_{(g)}} \quad (5)$$

Quando estudamos as propriedades da tabela periódica, observamos que as afinidades eletrônicas dos halogênios (*A*) são menores que os potenciais de ionização (*I*) dos metais alcalinos, logo no caso específico do sódio e cloro temos:

$$\Delta E_0 = I_{1(Li)} - A_{(Cl)} \approx 171 \text{ kJ/mol} \quad (6)$$

Diante do resultado, fica evidente que a transferência do elétron do lítio para o cloro é um processo fortemente endotérmico. Consequentemente, os átomos gasosos de lítio e cloro separado possuem energia menor que os seus respectivos íons separados Li^+ e Cl^-, como pode ser observados na Figura 3.

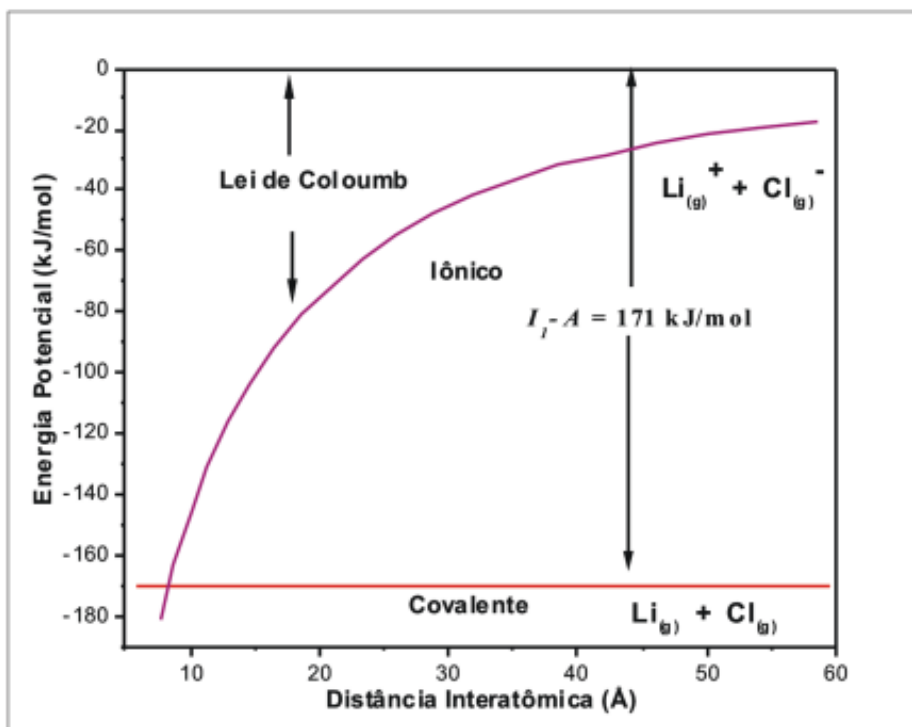



Figura 3: Redução da Energia Potencia dos íons Li^+ e Cl^- devido ao efeito de atração coulômbica. A grande distância a interação entre o Li e Cl foi considerada de pouca importância.

Ainda na Figura 3 podemos notar que à medida que os íons Li^+ e Cl^- se aproximam a curva de energia que representa o sistema tende rapidamente para energias menores devido à atração eletrostáticas entre eles. Neste caso podemos aplicar a lei de Coulomb para calcular a distância interatômica em que energia do sistema $Li^+ + Cl^-$ torna-se igual a diferença de energia inicial de 171 kJ/mol. Utilizando a equação (7) temos:

$$U(kJ/mol) = \frac{1389{,}4 \times Z_1 \times Z_2}{d(\text{Å})} \quad (7)$$

$$-U = 171 = \frac{1389{,}4 \times 1 \times 1}{d(\text{Å})}$$

$$d(\text{Å}) = \frac{1389{,}4}{171} = 8{,}12\text{Å}$$

Na distância de 8.12Å o sistema $Li^+ + Cl^-$ torna-se mais estável que o par de átomos Li + Cl , porém este valor á muito maior que a distância de ligação da molécula $LiCl_{(g)}$. Caso o par Li + Cl for aproximado lentamente o elétron que ocupa o orbital 2*s* do lítio será transferido para o orbital $3p^5$ do Cl quando a distância entre eles for menor ou igual a 8,12Å. À medida que R vai diminuindo até a formação do LiCl a atra-

ção eletrostática continua sendo a interação dominante entre o Li^+ e o Cl^-. Porém a distâncias muito curtas começa aparecer a interação de repulsão devido ao recobrimento das funções de onda eletrônicas do Li^+ e Cl^-, como pode ser visto na Figura 4.

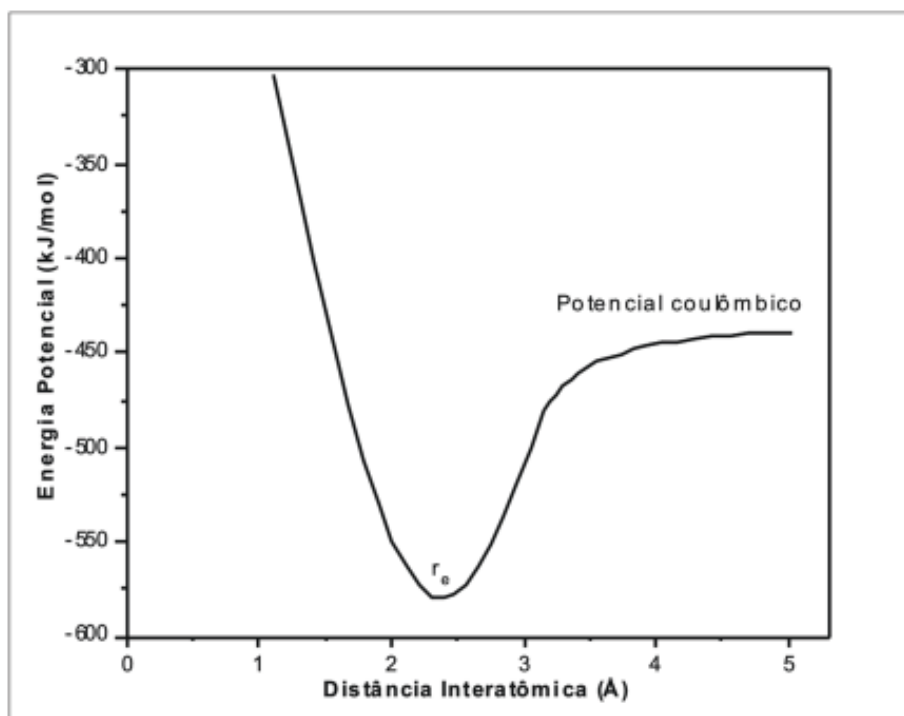



Figura 4: Energia Potencia dos íons Li^+ e Cl^- na região de ligação química. Com a redução da distância a repulsão gerada pela sobreposição das funções de onda eletrônicas do Li^+e Cl^-.

ESTRUTURAS CRISTALINAS DOS SÓLIDOS SIMPLES

RAIO IÔNICO

Embora sob ponto de vista da mecânica ondulatória o raio de um íon individual não tenha significado físico relevante, para a cristalografia descritiva é conveniente ter uma compilação desses dados. Os valores dos raios iônicos (r_{ion}) são obtidos da difração de raios-X, porém esses dados experimentais, normalmente, só informam a distância internuclear, r_0, que corresponde a soma dos raios iônicos do cátion e do ânion, como mostrado na equação (8).

$$r_0 = (r_{(cátion)}) + (r_{(ânion)}) \quad (8)$$

Da equação admite-se que os íons de cargas opostas tocam um no outro em um retículo cristalino. O uso desta consideração significa que

alinhamento dos raios individuais é arbitrário. Logo algumas aproximações precisam ser feitas para resolver este problema. Iremos nos deter a descrição das duas principais.

Na primeira aproximação iremos considerar hipótese de Landé em que a estrutura de um haleto de lítio, LiX, os ânions estão em contato um com outro como mostrado na Figura 5.

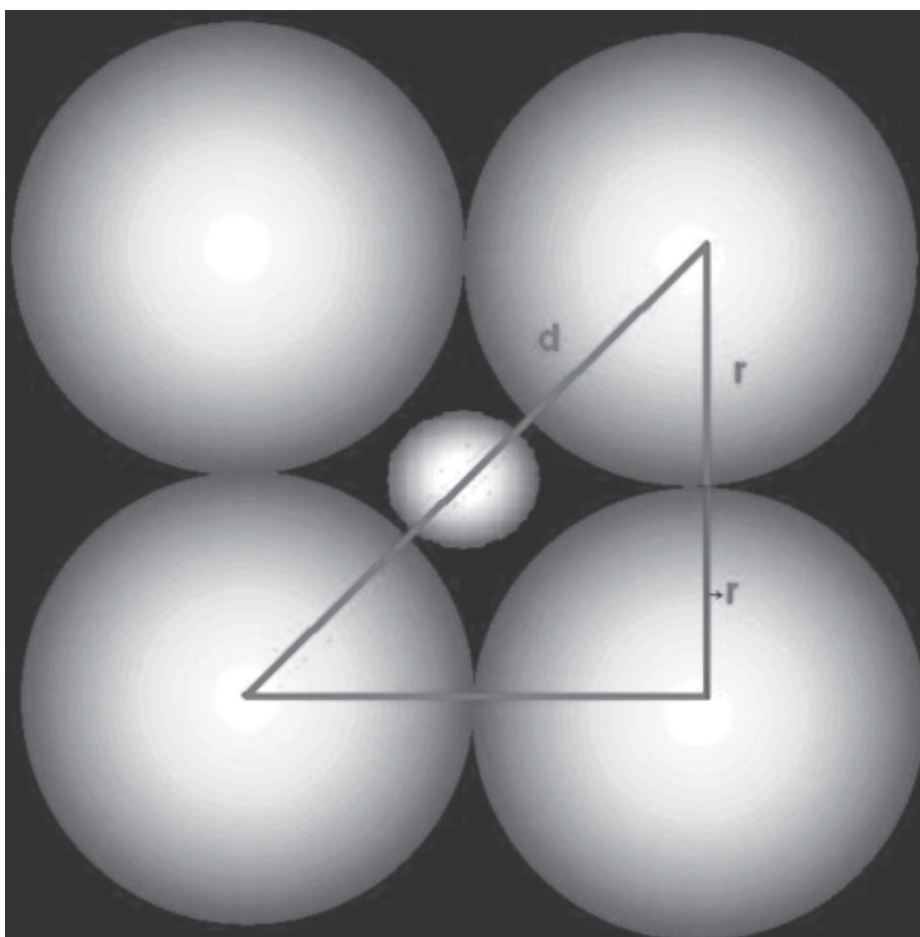



Figura 5: Dimensões relativas dos cátions e ânions que permitem a aplicação da hipótese de Landé.

O valor de "d", na Figura5, pode ser determinada por experimentos de difração de raios-X, logo, através da aplicação do teorema de Pitágoras possibilita encontrar o raio dos anions "r". Este processo está mostrado na equação (9).

$$d^2 = (2r_{(\hat{a}nion)})^2 + (2r_{(\hat{a}nion)})^2 \Rightarrow r = \frac{d}{2}\sqrt{1/2} \approx 0,353d \qquad (9)$$

Onde "d" é o dobro de $\boldsymbol{r_0}$ (ver a equação (8):

$$d = 2 \times (r_{(c\acute{a}tion)} + r_{(\hat{a}nion)}) \qquad (10)$$

Resolvendo estas equações se obtêm os valores de raios para os haletos, X^-. Alguns outros autores usaram metodologias semelhantes à hipótese de Landé para determinar os raios iônicos de cerca de 80 elementos da tabela periódica.

Pauling usou metodologias semi-empíricas para calcular os valores de $\boldsymbol{r}_{(cátion)}$ e $\boldsymbol{r}_{(ânion)}$ baseados na distância internuclear, $\boldsymbol{r}_0$. Por este método, o raio doa íons é inversamente proporcional a carga nuclear efetiva, Z_{ef}, exercida pelo núcleo aos elétrons mais externos.

$$r = \frac{C}{Z_{ef}} \qquad \textbf{(11)}$$

Onde *C* é uma constante para cada configuração eletrônica, tendo o mesmo valor para íons isoeletrônicos. Neste caso, a determinação dos raios iônicos está resumida a resolução de um sistema de equações.

$$\begin{cases} r_0 = r_{(cátion)} + r_{(ânion)} \\ \dfrac{r_{(cátion)}}{r_{(ânion)}} = \dfrac{Z - S_{(ânion)}}{Z - S_{(cátion)}} \end{cases} \qquad \textbf{(12)}$$

Reescrevendo o sistema de equações (11) considerando a regra de Slater para Z_{ef} temos:

$$\begin{cases} r_0 = r_{(cátion)} + r_{(ânion)} \\ \dfrac{r_{(cátion)}}{r_{(ânion)}} = \dfrac{Z - S_{(ânion)}}{Z - S_{(cátion)}} \end{cases} \qquad \textbf{(13)}$$

A regra de Slater para carga nuclear efetiva está descrita em nota explicativa.

sendo Z a carga nuclear e S é o efeito de blindagem.

Como exemplo vamos discutir o caso do NaF:

$\boldsymbol{r}_{0(NaF)} = 2{,}31Å$

$$\begin{cases} Z_{ef(Na^+)} = 11 - (7 \times 0,35 + 2 \times 0,85) \Rightarrow Z_{ef(Na^+)} = 6,85 \\ Z_{ef(F^-)} = 9 - (7 \times 0,35 + 2 \times 0,85) \Rightarrow Z_{ef(F^-)} = 4,85 \end{cases}$$

logo:

$$\begin{cases} r_{(Na^+)} + r_{(F^-)} = 2,31 \\ \dfrac{r_{(Na^+)}}{r_{(F^-)}} = \dfrac{4,85}{6,85} \end{cases}$$

portanto:

$$r_{(Na^+)} = 0,96 \text{ Å}$$

$$r_{(F^-)} = 1,35 \text{ Å}$$

Com valor do raio do Na^+ é possível obter o valor da constante *C*, 6,14, para íons com configuração eletrônica do neônio.

Usando os dados acima, tomemos como exemplo agora o MgO, os raios calculados pelo método de Pauling para o Mg^{2+} e O^{2-} são:

$$r_{(Mg^{2+})} = 0,82 \text{ Å}$$

$$r_{(O^{2-})} = 1,76 \text{ Å}$$

Conseqüentemente, a distância internuclear prevista por Pauling para o MgO é de 2,58Å, enquanto o valor experimental é de 2,10Å. Isto pode ser justificado pelo valor da constante *C* usado para calcular os raios do Mg^{2+} e O^{2-} foi obtido para íons com a mesma configuração eletrônica, mas com carga 1+. No MgO os íons tem carga dupla, logo, como a força de atração entre esses íons é muito maior conduz a uma contração das nuvens eletrônicas no retículo cristalino.

Para corrigir essa discrepância, Pauling propôs um fator de correção em função do fator de compressibiliade, *n*, descrito anteriormente por Born.

$$r_{cristalino} = r_{Pauling} \times Z^{-2/n} - 1 \qquad \textbf{(14)}$$

Onde *Z* é a carga do íon em módulo.

A Tabela 2 mostra os valores aproximados de *n* em função da configuração eletrônica.

Tabela 2: Valores aproximados de *n*.

Configuração eletrônica do íon	Exemplo	*n*
He	Li^+	5
Ne	F, Na^+	7
Ar	Cl, K^+, (Cu^+)	9
Kr	Br, Rb^+, (Ag^+)	10
Xe	I, Cs^+, (Au^+)	12

Em cristais com vários tipos de íons usa-se uma média dos valores de *n* descritos na tabela 2. No caso do NaF e do MgO o valor de *n* é 6.

Usando a equação (13) e os dados da Tabela 2 os raios corrigidos para o Mg^{2+} e O^{2-} no retículo cristalino são 0,65Å e 1,40Å respectivamente. A distancia internuclear no óxido de magnésio, após o uso do fator de correção, é 2,15Å muito mais próximo do valor experimental de 2,10Å.

REGRA DA RAZÃO ENTRE OS RAIOS

A estrutura de alguns compostos iônicos pode ser prevista usando a Regra da razão entre os Raios, porém algumas considerações precisam ser abordadas, a primeira consiste em considera os tamanhos relativos e o número de íons presentes no retículo cristalino. Normalmente cátions com carga +1 normalmente são menores que os ânions, embora alguns exemplos como KF e CsF isto não seja inteiramente verdade. A razão entre os raios do cátion e do ânion, (r_+) /(r) podem nos dar informações sobre o número de coordenação e a geometria ao redor do cátion. Observe a Tabela 3:

Tabela 3: Regras para prever o número de coordenação e a geometria ao redor do cátion.

Valor da razão (r_+) /(r_-)	Nº de coordenação (NC) do cátion.	Geometria de coordenação ao redor do cátion.
<0,15	2	Linear
0,15—0,22	3	Trigonal Plana
0,22—0,41	4	Tetraedral
0,41—0,73	6	Octaedral
>0,73	8	Cúbica

O uso da razão entre os raios apresenta algum sucesso, porém apresenta algumas limitações. Podemos exemplificar isto observando os haletos do grupo 1 da tabela periódica. Os respectivos raios iônicos são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4: Raios dos cátion e ânions dos metais alcalinos e halogênios.

Cátions	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
(r_+)/pm	76	102	138	149	170
Ânions	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	
(r_-)/pm	133	181	196	220	

No LiF a razão dos raios é 0,57 que nos daria uma coordenação octaédrica ao redor do Li^+ como no caso do NaCl, estando em pelo acordo com os dados estruturais. Na realidade os haletos do grupo 1 da tabela periódica (exceto CsCl, CsBr e CsI) nas condições normais de temperatura e pressão adotam estrutura similar ao do NaCl, já os compostos CsCl, CsBr e CsI adotam retículo similar ao CsCl . A razão dos raios prediz a estrutura correta somente em alguns casos, por exemplo, a teoria prevê coordenação tetraedral para os cátion nos compostos LiBr e LiI e cúbica para NaF, KF, KCl, RbF, RbCl e RbBr e CsF contrariando o que é observado experimentalmente.

ESTRUTURA DE CRISTALINAS MAIS IMPORTANTES DE SÓLIDOS IÔNICOS

Antes de iniciarmos uma abordagem sobre a energia envolvida nos processo de formação de retículos cristalinos—Energia Reticular. Iremos examinar as estruturas mais comuns de alguns sólidos iônicos com as seguintes formulas: MX, MX_2 ou M_2X.

As estruturas dos compostos são determinadas por estudos de difração de raios-X. Cada íon, em particular, difrata os raios-X de forma diferenciada dependendo do número total de elétrons presente no íon, conseqüentemente, diversos tipos de íons podem ser distinguidos um do outro.

As primeiras quatro estruturas descritas a seguir contêm o mesmo número de cátions e ânions, ou seja, sais com a seguinte proporção 1:1 e 2:2. Notoriamente, os mais simples compostos iônicos com estas formulações cristalizam em uma dessas quatro estruturas. No entanto, a princi-

pal diferença entre eles está no número de coordenação, que corresponde ao número de contra-íons agrupados ao redor de outro íon.

O NaCl ocorre naturalmente como cristais cúbicos, que quando puros apresentam uma cor branca. A Figuras 6 mostra a representação da cela unitária do NaCl.

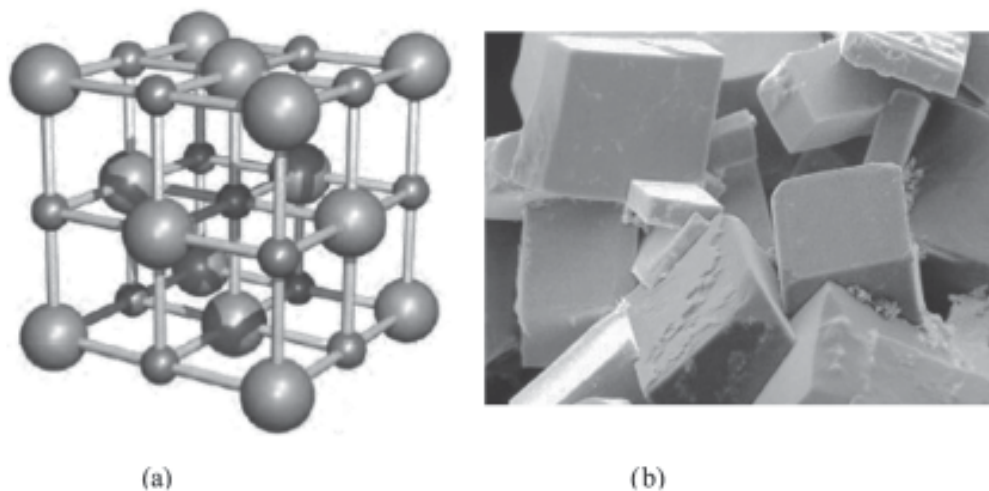



Figura 6: **(a)** Representação da cela unitária do NaCl; (b) Micrografia de cristais de NaCl (Fonte: referência 6).

Na estrutura do NaCl cada íon esta rodeado por 6 outros íons de cargas opostas, logo, cada íon ocupa um sítio octaédrico. Este arranjo estrutural ocorre em outros sais de metais alcalinos com halogênios, CN^-, OH^- e SH^-, com exceção do rubídio e césio. O mesmo acontece para compostos entre metais alcalinos-terroso e os calcogênios.

A Figura 7 mostra a estrutura do cloreto de césio (CsCl).

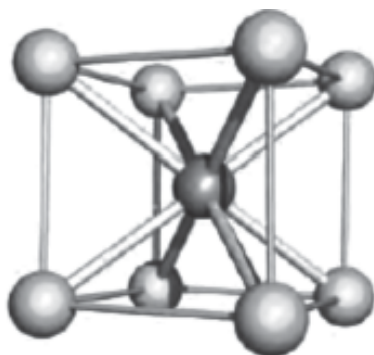



Figura 7: Representação da cela unitária do CsCl (Cs^+: verde; Cl^-: dourado) (Fonte: referência 6).

Pode ser observado que o cada íon está rodeado por 8 ions de cargas opostas, NC=8. A estrutura do CsCl ocorre para compostos de césio, rubídio, tálio, amônio (NH_4^+) com ânions halogenetos.

Na chamada "estrutura de blenda" (Figura 8) comum para o ZnS (que por sinal é um cristal considerado covalente) cada íon está rodeado de por outros 4 , NC=4, portando a geometria do ambiente de coordenação é tetraédrico. Esta estrutura é comum para compostos de berílio, mercúrio, zinco, cádmio com elementos da família do oxigênio.

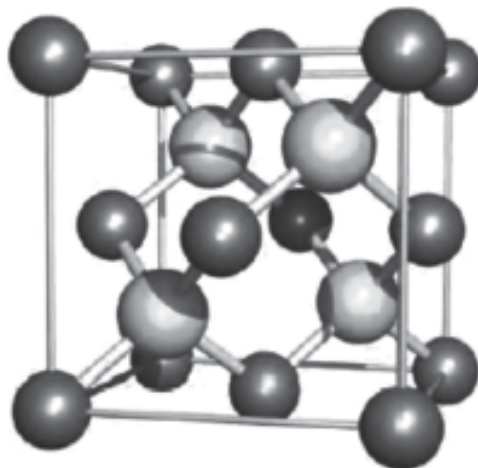



Figura 8: Representação da cela unitária em blenda do ZnS (Zn^{2+}: cinza; S^{2-}: amarelo) (Fonte: referência 6)

A estrutura da wurzita (Figura 9) é outra forma sob a qual o ZnS é encontrado na natureza, assim como na blenda os íons Zn^{2+} e S^{2-} ocupam sítios tetraédricos, no entanto esses íons estão dispostos em uma espécie de prisma hexágona.

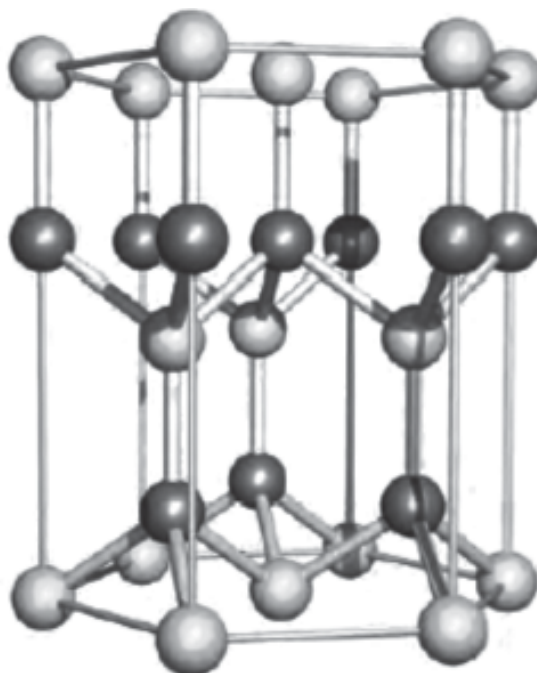



Figura 9: Representação da cela unitária em wurzita do ZnS (Zn^{2+}: cinza; S^{2-}: amarelo) (Fonte: referência 6)

As estruturas de sólidos tipo MX_2 mais comuns são: a estrutura do fluoreto de cálcio (CaF_2); estrutura do rutilo (TiO_2), Figuras 10 e 11 respectivamente.

Na estrutura do CaF_2 cada íon fluoreto está rodeado por 4 cátions Ca^{2+} distribuídos tetraedricamente, enquanto cada cátion está rodeado por 8 íons F^- situados nos vértices de um cubo. Com este arranjo os respectivos números de coordenação dos ânions e cátions são 8 e 4 ou NC= 8:4.

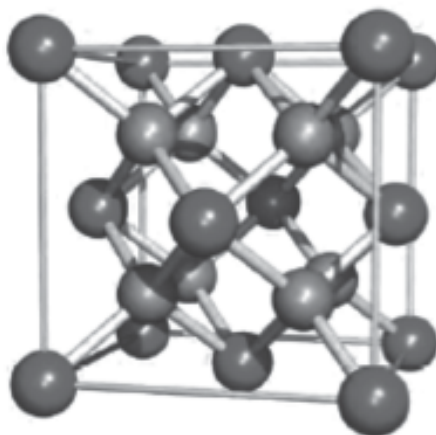
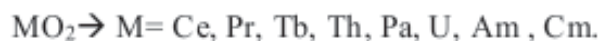



Figura 10: Representação da cela unitária do CaF_2 (Ca^{2+}: verde; F^-: vermelho) (Fonte: referência 6).

A estrutura do CaF_2 aparece em vários outros fluoretos e óxidos dentre os quais podemos destacar:

$MF_2 \rightarrow$ M= Ca, Sr, Ba, Ra, Pb, Cd, Hg, Eu;

$MO_2 \rightarrow$ M= Ce, Pr, Tb, Th, Pa, U, Am , Cm.

A estrutura do rutilo é cúbica distorcida, pois cada íon positivo está rodeado de 6 ânions num arranjo octaédrico, e cada íon negativo está rodeado por 3 íons positivos dispostos triangularmente. Logo o NC=6:3.

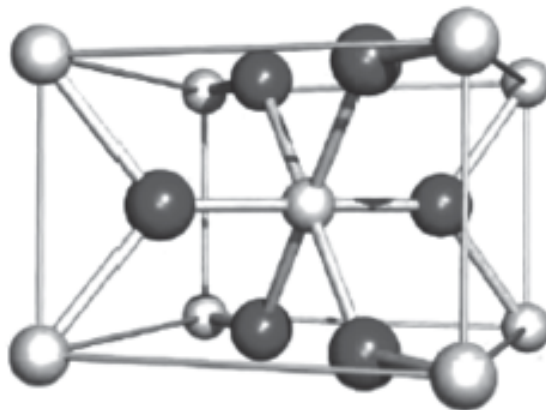
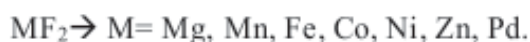



Figura 11: Representação da cela unitária do TiO_2 (Ti^{4+}: branco; O^{2-}: vermelho) (Fonte: referência 6).

Esta estrutura é muito comum em óxidos e alguns fluoretos como:

MO_2 → M= Ge, Sn, Cr, Mn, Re, Ru;

MF_2 → M= Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Pd.

CICLO DE BORN HABER E ENERGIA RETICULAR

Os compostos iônicos existem como sólidos cristalinos em condições normais. Para compreendermos a formação destes compostos é bastante útil avaliarmos a energia envolvida em todo processo de formação. O ciclo de Born-Haber relaciona dados termoquímicos (ΔH) envolvidos em cada etapa de formação do composto como uma forma de medir a energia de ligação de compostos iônicos, também denominado como energia de rede ou energia reticular, ΔE_{rede}. Como exemplo, vamos avaliar formação do fluoreto de lítio sólido mostrado Figura 12.

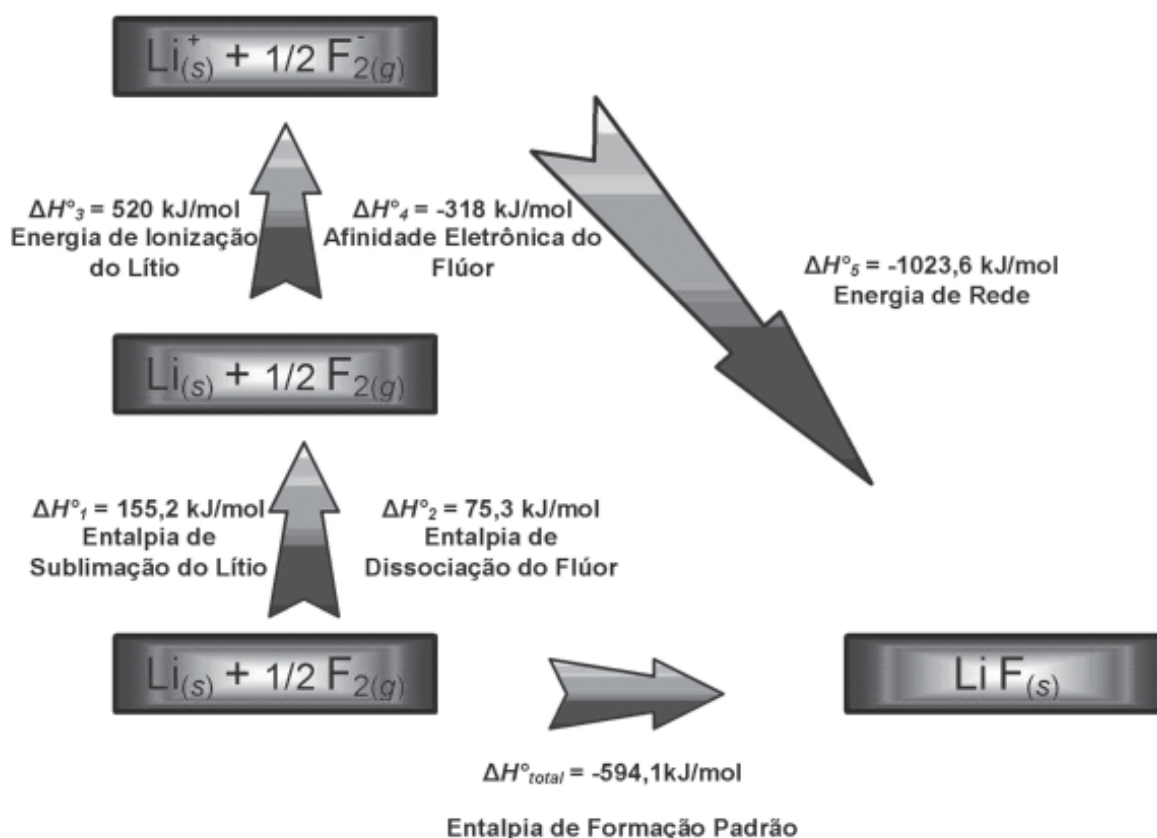



Figura 12: Ciclo de Born-Haber para formação do LiF.

O lítio e o flúor, em seus estados padrões, são inicialmente convertidos a átomos gasosos, em seguida a íons, e finalmente dispostos segundo um retículo cristalino. Os processos de sublimação e dissociação e a energia de ionização são endotérmicos, visto que envolvem fornecimento de energia ao sistema. Já a afinidade eletrônica e a energia reticular são processos exotérmicos, pois há liberação de energia. Em termos práticos, o cálculo do ΔE_{rede} é uma aplicação Lei de Hess como mostrado na equação (14).

$$\Delta H^{0}_{total} = \Delta H^{0}_{1} + \Delta H^{0}_{2} + \Delta H^{0}_{3} + \Delta H^{0}_{4} + \Delta H^{0}_{5} \quad \textbf{(15)}$$

De acordo com a lei de Hess, a variação total de energia de um processo depende somente das energias dos estados inicial e final, e não do caminho seguido. Evidentemente, a entalpia de formação é igual à soma dos termos envolvidos na outra volta do ciclo. As entalpias de formação do Li^+ e F^- e a entalpia total podem ser medidos experimentalmente.

A energia reticular para um composto iônico resulta da **atração eletrostática** entre íons de cargas opostas em um cristal. Esta energia não pode ser medida diretamente, pois a reação que a descreve não pode ser realizada em laboratório, No entanto é possível calcular teoricamente os valores das energias reticulares. Considerando apenas um íon positivo e um negativo e admitindo que eles se comportem como cargas pontuais, a **energia de atração eletrostática**, ***E***, entre eles pode ser descrita matematicamente pela equação (15) :

$$E = \frac{Z_1 \times Z_2 \times e^2}{4\pi\varepsilon_0 d} \quad \textbf{(16)}$$

Onde: Z_1 e Z_2 são as cargas dos íons positivos e negativos;
"*e*" é a carga do elétron;
"$\mathring{a}_0$" é a permissividade do vácuo;
"*d*" é a distância entre os íons, $d = r_{cátion} + r_{ânion}$.

$$E_r = \mathrm{A} \times \mathrm{N_A} \times \frac{Z_1 \times Z_2 \times e^2}{4\pi\varepsilon_0 d} \quad \textbf{(17)}$$

Onde: "A" é a constante Madelung que depende do arranjo dos átomos no retículo cristalino;
"N_A" é o número de Avogrado.

Na Tabela 5 são mostrado os valores de energias de rede calculados teoricamente e determinados pelo ciclo de Born-Haber.

Tabela 5: Energias de rede obtidas teoricamente e pelo ciclo de Born-Haber.

Composto Iônico	E_r^* (kJ/mol)	ΔE_{rede}^{**} (kJ/mol)
NaCl	-764,6	-787,0
$CaCl_2$	-2520,0	-2635,0
CsF	-730,0	740,8
CsCl	-636,4	-655,0
CsBr	-613,0	-629,6
MgO	-3970,0	-4050,0
NaF	-907,5	-926
LiF	-1003,2	-1023,7
LiCl	-835,0	-852

*determinado teoricamente. ** determinado pelo ciclo de Born-Haber.

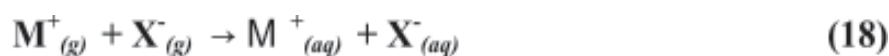
Com os dados mostrados na tabela 2 fica evidente que cerca de 98% da energia de ligação de um composto iônico pode ser explicado apenas considerando o caráter eletrostático da interação, os outros 2% pode ser explicado pelos efeitos de polarização dos íons. Também fica evidente que existe uma forte dependência da força da ligação iônica em um sólido com os tamanhos e as cargas dos íons. Por exemplo, o valor de energia reticular para o MgO é cerca de 4 vezes maior que a do NaF, devido as cargas no íons Mg^{2+} e O^{2+} cada uma delas duas vezes maior que aquelas sobre o Na^+ e F^+. O efeito do tamanho dos íons sobre a energia reticular também pode ser prevista, ou seja, retículos formados por íons menores geralmente apresentam um valor mais negativo da energia reticular.

COMPOSTOS IÔNICOS EM SOLUÇÃO

Nossa discussão sobre a química ligação iônica e a química dos íons não estaria completa se não explicássemos como obtemos os íons, por exemplo, Na^+ e Cl^- totalmente separados em solução aquosa. Neste caso não poderíamos justificar que os respectivos íons sejam estabilizados pelo potencial coulômbico, pois em solução diluída os íons se encontram muito longe uns dos outros. A explicação clássica é que o NaCl é um eletrólito forte.

Em soluções aquosas os eletrólitos fortes geram íons estabilizados devido à hidratação. Na molécula de água, os átomos de hidrogênio estão fortemente polarizados devido à diferença de eletronegatividade em relação ao átomo de oxigênio, consequentemente, os átomos de hidrogênio apresentam carga parcial positiva, que interagem com os ânions. Já o átomo de oxigênio possui pares de elétrons livre que podem facilmente interagir com os cátions. As interações entre os íons e as moléculas de água são bastante intensas que conseguem estabilizar os íons em solução.

A entalpia de hidratação padrão por mol, $Ä\$°_{hid}$, de um par de íons é equivalente ao calor liberado por mol da seguinte reação representada na equação (18).

$$M^{+}_{(g)} + X^{-}_{(g)} \rightarrow M^{+}_{(aq)} + X^{-}_{(aq)} \quad (18)$$

No caso do NaCl temos:

$$Na^{+}_{(g)} + Cl^{-}_{(g)} \rightarrow Na^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)} \quad (19)$$

Já que conhecemos a energia de ionização no $Na_{(g)}$ e a afinidade eletrônica do $Cl_{(g)}$, podemos usar os dados experimentais termoquímicos relativo à dissolução do $NaCl_{(s)}$ em água e á vaporização do $NaCl_{(s)}$, gerando íons gasosos, para calcular a energia liberada na reação de hidratação descrita na equação (11). Na Tabela 6 são mostrado alguns $Ä\$°_{hid}$ para alguns pares de íons.

Tabela 6: Entalpias de hidratação padrão, $Ä\$°_{hid}$, de íons em solução aquosa à 25°C

Par Iônico	$\Delta H°_{hid}$ (kJ/mol)
$Na^{+} + Cl^{-}$	-783,5
$Na^{+} + Br^{-}$	-752,0
$Cs^{+} + Cl^{-}$	-650,3
$Li^{+} + Cl^{-}$	-898,3
$Ag^{+} + Cl^{-}$	-850,2
$Ca^{2+} + 2Cl^{-}$	-2336,8
$Al^{3+} + 3Cl$	-5816,0

Comparando os valores de $\text{Ä\$°}_{hid}$ com os valores de energia de ionização e afinidade eletrônica, fica evidente que os íons são bastante estabilizados em solução aquosa devido à hidratação. Além disso, é fácil observar que quanto menor for íon ou maior for a carga do cátion, maior será a quantidade de energia liberada na reação de hidratação. Desta maneira, podemos generalizar que os cátions menores e mais carregados são mais estabilizados pela hidratação.

CONCLUSÃO

Ao final desta aula você deverá ser capaz de:
descrever a ligação iônica;
reconhecer como a ligação iônica e afetada pelo tamanho e pela carga dos íons;
definir energia reticular e calcular essas energias através do ciclo de Born-Haber;
identificar como a energia reticular pode afetar os pontos de fusão e a solubilidade desses compostos em água.

RESUMO

Nesta aula abordamos as teorias que explicam a ligação iônica. Dentro deste contexto enfatizamos: a ligação iônica que consiste numa atração eletrostática entre íons de cargas opostas; Ciclo de Born-Haber para explicar a formação da ligação iônica; Entalpia de hidratação padrão para explicar a estabilização de íons em solução.

ATIVIDADES

1. Explique o motivo do composto $NaCl_2$ não existir.
Resolução:
A formação do cátion Na^{2+} com configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^5$ exige a perda de dois elétrons do átomo de sódio. Como o segundo elétron do sódio deve ser removido da camada n=2, a formação do cátion Na^{2+} requer uma quantidade substancial de energia. Ou seja, a terceira etapa do ciclo de Born-Haber seria aproximadamente o somatória da primeira e segunda energia de ionização do Na, (496 + 4562)kJ. Admitindo que a energia reticular do composto $NaCl_{2(s)}$ é o dobro da apresentada pelo $NaCl_{(s)}$, (2x -786kJ/mol = -1572 kJ/mol), isto pode ser considerado, devido a carga do Na^{2+} ser o dobro do que a observada no Na^+ e do tamanho reduzido do Na^{2+} estimaríamos um calor de formação, ΔH^o_{total}, muito positivo (H"3000kJ/mol). Logo um o valor de ΔH^o_{total} é muito positivo significa que a formação no $NaCl_{2(s)}$ a partir do $Na_{(s)}$ e $Cl_{(g)}$ não é favorável.

2. Explique o motivo que os íons isoeletrônicos F^- e Na^+ possuem raios diferentes, 1,36 e 0,95Å respectivamente.
Resolução:
Em ambas as espécies o elétrons de valência pertencem ao orbital *2p*, porém o efeito da blindagem é muito diferente entre cátions e ânions. A carga nuclear efetiva sentida pelos elétrons que ocupam o orbital *2p* no F^- é muito menor que pelos elétrons *2p* do cátion Na^+. Consequentemente, quanto menor for a carga nuclear efetiva, maior será distância dos elétrons para o núcleo.

REGRA DE SLATER

A Carga Nuclear Efetiva, Z_{ef}, experimentada pelos elétrons em orbitais atômicos diferentes pode ser estimada pela regra de Slater:

$$Z_{ef} = Z - S$$

onde Z é a carga nuclear e S é o efeito de blindagem.
Os valores de S podem ser estimados da seguinte maneira:
- Escreva a configuração eletrônica agrupando os elétrons da seguinte forma: (*1s*)(*2s2p*) (*3s3p*) (*3d*) (*4s4p*) (*4d*) (*4f*) (*5s5p*) etc.
- Os elétrons em grupos de orbitais de maior energia (à direita) do grupo em questão, não contribuem para o valor de S.
- Considere um determinado elétron em um orbital n*s* ou n*p*:
- Cada um dos outros elétrons no grupo (n*s*, n*p*) contribuem em S=0,35;
- Cada um dos elétrons no grupo (n-1) contribuem em S=0,85;

- Cada um dos elétrons no grupo (*n*-2) ou grupos inferiores contribuem em S=1,00.
Considere um determinado elétron em um orbital n*d* ou n*f*:
- Cada um dos outros elétrons no grupo (n*d*, n*f*) contribuem em S=0,35;
- Cada um dos elétrons em grupos inferiores (à esquerda) contribuem em S=1,00.
Exemplo:
Determinar a carga nuclear efetiva exercida sobre os orbitais 3d e 4s do ferro.
Para Fe, Z = 26.
$(1s^2)\ (2s^22p^6)\ (3s^23p^6)\ (3d^6)\ (4s^24p^0)$
- Carga Nuclear Efetiva sobre orbital 3d do ferro
$(1s^2)\ (2s^22p^6)\ (3s^23p^6)\ (3d^6)$
$S = 5 \times 0{,}35 + 18 \times 1{,}00 = 19{,}75$
$Z_{ef} = 26 - 19{,}75 = 6{,}25$
- Carga Nuclear Efetiva sobre orbital 4s do ferro
$(1s^2)\ (2s^22p^6)\ (3s^23p^6)\ (3d^6)\ (4s^24p^0)$
$S = 1 \times 0{,}35 + 14 \times 0{,}85 + 10 \times 1{,}00 = 22{,}25$
$Z_{ef} = 26 - 22{,}25 = 3{,}75$

AUTO-AVALIAÇÃO

1. Qual dos seguintes compostos tem a maioria de energia de formação do par iônico mais negativa? Qual dos compostos tem valor menos negativo?
a) NaCl
b) MgS
c) MgF_2
2. Para derreter um sólido iônico é necessário fornecer energia suficiente para vencer as forças entre os íons, de modo a causar colapso no ordenamento dos íons, gerando um líquido. Se a distância entre ânions e cátions em um sólido cristalino diminui, mas as cargas permanecem as mesmas, o ponto de fusão deve aumentar ou diminuir? Justifique a sua resposta.
3. Para a sublimação do potássio, K, DH= 85,2 kJ/mol. Para dissociação do flúor, F_2, DH= 15/mol8 kJ/mol. A primeira energia de ionização do potássio é 419 kJ/mol e a afinidade eletrônica do flúor é -333 kJ/mol. Quando o par iônico é formado a partir do K^+e F^- a energia liberada é -473 kJ/mol. A energia reticular do KF é -826 kJ/mol. Calcule o Ä*H* de formação de 1 mol de pares iônicos a partir dos átomos de K e F e calcule o Ä*H* de formação de 1 mol de fluoreto de potássio sólido a partir do potássio sólido e do gás flúor.

4. Explique sem recorrer aos valores tabelados de entalpia se é possível a formação dos seguintes compostos:
a) MgF_3
b) Mg_2F
c) Na_3I
d) LiF_2
e) NaHe

Quando o átomo de sódio estiver a uma distância igual ou menor que 9,45Å de um átomo de cloro, o átomo de cloro captura um elétron do Na para formar o par iônico $Na^+ + Cl^-$. Se o cloro for substituído por um átomo de flúor a transferência eletrônica ocorrerá quando a distância for maior ou menor que 9,45Å? Justifique a sua resposta.

PRÓXIMA AULA

Química dos elementos e compostos dos Grupos 13/III e 14/IV.

REFERÊNCIAS

MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. **Química um curso universitário**. 4 ed. São Paulo, Editora Edgard Bücher LTDA, 1995.
SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. **Inorganic Chemistry**. 2 ed. Oxford, Oxford University Press. 1994.
BARROS, H.L.C. **Química inorgânica, uma introdução**. Belo Horizonte: SEGRAC, 1995.
LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5 ed. Editora Edgard Blücher, 1997.
ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química. Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3 ed. Editora Bookman, 2006.
HOUSECROFT, C. E.; SHARPE A. G. **Inorganic Chemistry.** 2ed. Pearson Education Ltd, 2005.